

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003135972 A

(42) Date of publication of application: 16.08.2003

(51) Int. Cl.      B01J 35/02  
B01J 35/06, C08D 1/00, C08D 5/00

(21) Application number: 2001334791

(22) Date of filing: 31.10.2001

(71) Applicant: USE NITTO KASEI CO LTD

(72) Inventor: TAKAMI KAZUYUKI

(84) POROUS THIN FILM CONTAINING  
PHOTOCATALYST AND COATING AGENT

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a porous thin film containing a photocatalyst which has a large surface area where a photocatalytic reaction occurs and which can develop an excellent photocatalytic function, and to provide a coating agent to form the porous thin film containing the photocatalyst.

**SOLUTION:** The porous thin film containing the photo-

catalyst consists of a thin film containing the photocatalyst formed by applying a coating liquid containing a photocatalyst active material and/or its precursor and a subliming agent on a base body and then subliming the subliming agent to form pores, and the thin film has 10 to 450 nm film thickness after the formation of the pores and has 20 to 3000 nm diameter of the pores. The coating agent for the formation of the porous thin film containing the photocatalyst contains the photocatalytic active material and/or its precursor and the subliming agent.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-135972

(P2003-135972A)

(13) 公開日 平成15年5月13日 (2003.5.13)

(51) Int.Cl.  
B 01 J 35/02  
25/10 3 0 1  
C 09 D 1/00  
5/00

F I  
B 01 J 35/02  
35/10 3 0 1 Z 4 J 0 2 8  
C 09 D 1/00  
5/00 Z

審査請求 来請求 請求項の数 8 O.L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-334791(P2001-334791)

(71) 出願人 000128810

宇都日東化成株式会社

東京都中央区東日本橋1丁目1番7号

(22) 出願日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(72) 発明者 渡見 和之

岐阜県岐阜市黒田町2丁目1番1号 宇都  
日東化成株式会社内

(74) 代理人 100083850

弁理士 中村 繁男

最終頁に続く

(60) 【発明の名前】 光触媒含有多孔性薄膜およびコーティング液

(61) 【要約】

【課題】 光触媒反応が生じる表面積が大きく、優れた光触媒機能を發揮し得る光触媒含有多孔性薄膜、およびこの光触媒含有多孔性薄膜を形成するためのコーティング液を提供する。

【解決手段】 光触媒活性材料および／またはその前駆体と分散剤とを含むコーティング液を基材に塗布後、前記分散剤を界面させて空孔を形成させた光触媒含有薄膜からなり、空孔形成後の薄膜の膜厚が1.0～4.0 μmで、空孔の直径が2.0～3.0 μmである光触媒含有多孔性薄膜、および光触媒活性材料および／またはその前駆体と分散剤とを含む光触媒含有多孔性薄膜形成用コーティング液である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒活性材料および／またはその前駆体と界面活性剤とを含むコーティング液を基材に塗布後、前駆体を昇華させて空孔を形成させた光触媒含有薄膜からなり、空孔形成後の薄膜の膜厚が1.0～4.5 nmで、空孔の直径が30～300 nmであることを特徴とする光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項2】 コーティング液を基材に塗布し、界面活性剤を昇華させて空孔を形成後、結晶化処理し、光触媒活性材料前駆体を光触媒活性材料に変換させる請求項1に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項3】 空孔が、薄膜の膜厚よりも大きな直徑を有し、かつ薄膜表面に開孔部を有すると共に、基材表面まで貫通した構造を有する請求項1または2に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項4】 界面活性剤が直径または減圧下において1.2 nm以下で昇華する化合物である請求項1、2または3に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項5】 界面活性剤がナフタレンおよび／またはその誘導体であり、かつコーティング液の固形分中における界面活性剤の含有量が3.0～6.0質量%である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項6】 光触媒活性材料が二酸化チタンである請求項1ないし4のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項7】 光触媒活性材料および／またはその前駆体と界面活性剤とを含むことを特徴とする光触媒含有多孔性薄膜形成用コーティング液。

【請求項8】 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜を有することを特徴とする物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光触媒含有多孔性薄膜、該薄膜形成用コーティング液および光触媒含有多孔性薄膜を有する物品に関する。さらに詳しくは、本発明は、光触媒反応が生じる表面積が大きく、優れた光触媒機能を發揮し得る光触媒含有多孔性薄膜、この光触媒含有多孔性薄膜を形成するためのコーティング液、および上記光触媒含有多孔性薄膜を表面に有する物品に関するものである。

## 【0002】

【発明の技術】 光触媒活性材料（以下、單に光触媒と称すことがある。）は、そのバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射すると、起電されて伝導帯に電子が生じ、かつ価電子帶に正孔が生じる。そして、生成した電子は表面酸素を還元してスーパーオキササイドアスオキシ（·O<sub>2</sub><sup>+</sup>）を生成すると共に、正孔は表面水酸基を酸化して水酸ラジカル（·OH）を生成し、これらの反応性活性酸素種が酸素離化分解機能を發揮し、光触媒の表

面に付着している有機物質を高効率で分解することが知られている。このような光触媒の機能を活用して、例えば脱臭、防汚、抗菌、殺菌、さらには廃水中や排水管中の環境汚染上の問題となっている各種物質の分解・除去などが検討されている。

【0003】 また、光触媒のもう1つの機能として、該光触媒が光曝露されると、例えば国際特許公開No./2003-76号公報に開示されているように、光触媒表面は、水との接触角が10度以下となる超親水化を発現することも知られている。このような光触媒の超親水化機能を活用して、例えば高速道路の防滑剤や街路灯などに対する自動車の排ガスに含まれるスズなどによる汚染防止用に、あるいは自動車のボディーコートやサイドミラー用フィルム、防錆性、セルフクリーニング機能ガラス用などに光触媒を用いることが検討されている。

【0004】 このような光触媒としては、これまで種々の半導体的特性を有する化合物、例えば二酸化チタン、酸化鉄、酸化タンクスチタン、酸化遷移などの金属硫化物、硫化カドミウムや硫化銀などの金属硫化物などが知られているが、これらの中でも、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンは実用的な光触媒として有用である。この二酸化チタンは、太陽光などの日差光に含まれる紫外線領域の特定波長の光を吸収することによって優れた光触媒活性を示す。

【0005】 ところで、このような光触媒を含む薄膜において、その光触媒活性による有機物の分解反応を効率的に発揮させるには、光触媒薄膜の総表面積が極めて重要となる。これは、光触媒反応が、その表面のみで生じる不均一反応であることが最大の要因である。また易洗性や防錆性などをもたらすために光触媒機能の親水性を積極的に利用する場合、光触媒薄膜の表面に凹凸構造を付与し、該表面の水に対する撥れ性を向上させることが好ましい。

【0006】 一方、二酸化チタンなどの光触媒を用いた太陽電池への適用が盛んに進められている。この場合も、光触媒層の多表面積化が重要な課題の一つとなつており、「該光触媒層を多表面積化し、着色顔料との接触面積を向上させることによって、その発電効率を大幅に向上し得ることが期待されている。」

【0007】 しかしながら、一般に、著しい凹凸構造は光を散乱するために、光触媒薄膜の透明性を大幅に低下させる原因となる。したがって、高い透明性を維持させるためには、その凹凸構造を可視光波長以下（400 nm以下）の大きさに制御する必要に迫られることが多い。

【0008】 このように、光触媒の多くの用途においては、透明性を維持すると共に、多表面積（凹凸構造）を有する光触媒薄膜が強く求められている。このような光触媒薄膜としては、例えばコーティング液中にポリエチレングリコールを加え、焼成時に該ポリエチレングリコ-

ルを喪失させることで多孔質化した光触媒薄膜が知られている。しかしながら、この場合、有機物を完全に喪失させるには、30.0℃以上の熱處理を必要とするため、例えば耐熱性の乏しい有機基材上には、この方法で多孔質化された光触媒薄膜を形成することができないという問題がある。また、コーティング液中にシリカアルコールなどの水溶性高分子化合物を加え、成膜後、水洗によって該添加剂を取り除くことで、多孔質化した光触媒薄膜を形成することも試みられている。しかしながら、この場合、添加剂の除去工程を必要とし、操作が煩雑となり、コストが高くつくのが免れないという問題がある。

## 【0.0.0.9】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、簡単な操作で、かつ耐熱性に乏しい有機基材上にも形成が可能であって、光触媒反応が生じる表面積が大きく、優れた光触媒機能を發揮し得る光触媒含有多孔性薄膜、この光触媒含有多孔性薄膜を形成するためのコーティング液、および上記光触媒含有多孔性薄膜を表面に有する物品を提供することを目的とするものである。

## 【0.0.1.0】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光触媒含有多孔性薄膜について観察研究を重ねた結果、光触媒活性材料やその前駆体と界面剤とを含むコーティング液を基材に塗布後、界面剤を昇華させて、露盤がある露盤にある空孔を形成させてなる特定の膜厚を有する光触媒含有多孔性薄膜により、顕著目的を達成し得ることを見出し、この観察に基づいて本発明を完成するに至った。

【0.0.1.1】すなわち、本発明は、(1) 光触媒活性材料および/またはその前駆体と界面剤とを含むコーティング液を基材に塗布後、前記界面剤を昇華させて空孔を形成させた光触媒含有薄膜からなり、空孔形成後の薄膜の膜厚が1.0～4.5.0nmで、空孔の直径が3.0～3.0.0nmであることを特徴とする光触媒含有多孔性薄膜、(2) コーティング液を基材に塗布し、界面剤を昇華させて空孔を形成後、結晶化処理し、光触媒活性材料前駆体を光触媒活性材料に変換させる上記(1)項に記載の光触媒含有多孔性薄膜、(3) 空孔が、薄膜の膜厚よりも大きな直徑を有し、かつ薄膜表面に開孔部を有すると共に、基材表面まで貫通した構造を有する上記

(1) または(2) 項に記載の光触媒含有多孔性薄膜、  
【0.0.1.2】(4) 界面剤が常圧または減圧下において12.0℃以下で昇華する化合物である上記(1)。

(5) 界面剤がナフタレンおよび/またはその類似体であり、かつコーティング液の固形分中における界面剤の含有量が3.5～9.0重量%である上記(1)ないし

(4) 項のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜、  
【0.0.1.3】(6) 光触媒活性材料前駆体である上記

(1) ないし(5) 項のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜、(7) 光触媒活性材料および/またはその前駆体と界面剤とを含むことを特徴とする光触媒含有多孔性薄膜形成用コーティング液、および(8) 上記(1) ないし(6) 項のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜を有することを特徴とする物品、を提供するものである。

## 【0.0.1.3】

【発明の実施の形態】本発明の光触媒含有多孔性薄膜は、光触媒活性成分としての光触媒活性材料および/またはその前駆体と界面剤とを含むコーティング液を基材に塗布後、界面剤を昇華させて空孔を形成させてなるものである。

【0.0.1.4】前記光触媒活性材料としては特に制限はなく、従来公知のもの、例えば二酸化チタン、チタン酸ストロウチウム(ストロウム)、チタン酸バリウム(バリウム)、チタン酸ナトリウム(ナトリウム)、二酸化ジルコニウム、ヨードセシウム、酸化タンゲステン、 $K_2Nb_5O_7$ 、 $Rb_2Nb_5O_7$ 、 $K_2Rb_5Nb_6O_7$ 、硫酸ガラスウム、硫酸鉛などを探げることができる。これらは1種を単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよいが、これらの中でも、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンは实用的な光触媒活性材料として有用である。この二酸化チタンは、太陽光などの自然光に含まれる紫外線領域の特定波長の光を吸収することによって優れた光触媒活性を示す。

【0.0.1.5】また、これらの光触媒活性材料の前駆体としては、結晶化を含むなんらかの処理により光触媒活性材料に変換されるものであればよく、特に制限されず、従来公知の化合物を用いることができる。例えば二酸化チタンの前駆体としては、チタンアルコキシドの部分加水分解物を含むものなどが用いられる。本発明においては、光触媒活性成分として、光触媒活性材料のみを用いてよいし、その前駆体のみを用いてよく、また、それらを組み合わせて用いてよい。

【0.0.1.6】一方、界面剤については、コーティング液中に完全に溶解し、かつ常温または10～50℃程度までの減圧下において12.0℃以下の温度で昇華し得るもののが好ましく、このようなものとしては、例えばナフタレンまたはその類似体、ナーベルクロベンゼン、ジフェニル、カブフェン、オカブロウタム、サリチル酸、ジフェニル、二トロアセリン、二トロフェノール、ラーベンツキンなどを挙げることができると、これらのうちで常温において12.0℃以下の温度で昇華するものが特に好ましい。これらは1種を単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0.0.1.7】本発明においては、基材上にコーティング液を塗布し、光触媒含有多孔性薄膜を形成させる方法として、例えば(1)光触媒活性材料前駆体と界面剤とを

金属コーティング液を基材に塗布後、該界離剤を昇華させて空孔を形成させたのも、熱処理を含む何らかの処理を施して、前記前駆体を光触媒活性材料に変換すると共に、基材への接觸を促進させ、光触媒含有多孔性薄膜を形成させる方法。および(2)空温ないし120℃程度の温度で開化し得る無機バインダー中に、光触媒活性材料粒子と界離剤とを含有させてなるコーティング液を基材に塗布後、120℃程度以下の温度で加熱乾燥し、該界離剤を昇華させると共に、バインダーを開化させ、光触媒含有多孔性薄膜を形成させる方法を好ましく用いることができる。

【0018】次に、前記(1)の方法について説明する。この方法において、コーティング液に含まれる光触媒活性材料前駆体としては、前述した光触媒活性材料の前駆体をいずれも用いることができるが、特に二酸化チタンの前駆体、例えばチタンアルコキシドの部分加水分解物を含むものなどが好適である。また、光触媒活性材料前駆体が粒子状である場合には、該前駆体粒子と共に、無機バインダーを含むものを用いることができる。

【0019】この無機バインダーとしては、特に樹脂ではなく、従来公知のもの、例えばS1系、T1系、Z1系などの金属アルコキシド、金属塩化物、金属イソシアネートなどを含むものを擧げることができる。

【0020】当該コーティング液は、適當な溶剤中に、前記の光触媒活性材料前駆体、又は該前駆体粒子と無機バインダー、および界離剤を加えることにより調製することができる。本発明においては、前記界離剤はコーティング液中に完全に溶解状態で存在することが好ましい。また、コーティング液中の固形分濃度としては、基材上に塗布し、所望の膜厚の薄膜を形成し得る粘度を有するものであればよく、特に糊状はない。溶剤としては、光触媒前駆体(粒子状ではないもの)または無機バインダー物および界離剤を溶解し得るものであればよく、特に制限されず、例えば光触媒前駆体または無機バインダーとしてチタンアルコキシドの部分加水分解物を含むものを用い、界離剤としてナフタレンを用いる場合には、エタノール、イソプロパノール、エチルセロソルブなどのアルコール系溶剤が好ましく擧げられる。

【0021】当該コーティング液の固形分中における界離剤の含有量は、界離剤および光触媒活性材料前駆体や無機バインダーの種類などにより左右され、一概に決めることはできないが、界離剤がナフタレンやその類似体である場合には、通常3%～6%重量%、好ましくは3%～5%重量%の範囲で選定される。この含有量が上限範囲を超えると所望の多孔質構造の薄膜が形成されにくい。

【0022】当該コーティング液には、光触媒活性を促進させる目的で、所望により従来公知の光触媒促進剤を含有させることができる。この光触媒促進剤としては、例えば白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの

白金族金属が好ましく擧げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。この光触媒促進剤の添加量は、光触媒活性の点から、通常、後述の結晶化処理で形成される光触媒活性材料と光触媒促進剤との合計重量に基づき、1～5%重量%の範囲で選ばれる。

【0023】本発明においては、このようにして得られたコーティング液を、基材上に公知の方法、例えばディップコート法、スピンドルコート法、スクリーニング法、ペースコート法、サイフコート法、ロールコート法、フレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などにより、最終的に形成される薄膜の膜厚が、1.0～4.5μm、好ましくは3.0～2.0μmになるように塗布し、常圧または1.0Pa程度までの減圧下に通常180℃以下の温度で加熱乾燥することにより、薄膜の開化と同時に界離剤が昇華し、多孔質化された薄膜が形成される。次いで、該膜中の光触媒活性材料前駆体を結晶化させ、光触媒活性材料に変換する。この結晶化方法としては、特に制限はないが、従来公知の方法、例えば加熱による方法、紫外線照射による方法、マイクロ波照射による方法、電子線照射による方法などを用いることができる。

【0024】このようにして、空孔の直径が3.0～3.00.0μmの範囲にあり、かつ膜厚が1.0～4.5μm、好ましくは3.0～2.0μmの範囲にある本発明の多孔質光触媒含有薄膜を形成させることができる。膜厚が1.0μm未満のものは形成が困難であり、また膜厚で1.0μm未満のものも形成が困難であり、また形成できたとしても十分な光触媒機能が発揮されにくい。一方、膜厚が4.5μmを超えると多孔質化が困難となり、本発明の目的が達せられない。

【0025】次に、前記(2)の方法について説明する。この方法において、コーティング液に含まれる光触媒活性材料粒子としては、前述した光触媒活性材料の粒子をいずれも用いることができるが、特に二酸化チタン粒子が好適である。前記光触媒活性材料粒子の粒度については特に制限はないが、多表面積化の点から、一次粒径が1～1.8μm程度の粒子を凝集させて、1.0～4.0μm程度にしたもののが好適である。また、無機バインダーとしては、特に糊状ではなく、従来公知のもの、例えばS1系、T1系、Z1系などの金属アルコキシド、金属塩化物、金属イソシアネートなどを含むものを擧げることができる。一方、界離剤としては、前記(1)の場合と同様のものを擧げることができる。

【0026】当該コーティング液は、適當な溶剤中に、前記の光触媒活性材料粒子と無機バインダー、および界離剤を加えることにより調製することができる。本発明においては、前記界離剤はコーティング液中に完全に溶解状態で存在する方が好ましい。また、コーティング液中の固形分濃度としては、基材上に塗布し、所望の膜厚の薄膜を形成し得る粘度を有するものであればよく、特に糊状はない。溶剤としては、無機バインダーおよび

解離剤を溶解し得るものであればよく、特に封鎖されず、例えば無機バインダーとしてケイ素アルコキシドの部分鎮水分解物を含むものを用い。解離剤としてはナフタレンを用いる場合には、メタノール、エタノール、イソブロパノールなどのアルコール系溶剤が好ましく挙げられる。

【0027】当該コーティング液の固形分中における解離剤の含有量は、解離剤および無機バインダーの種類などにより左右され、一概に決めることはできないが、解離剤がナフタレン等の顕微体である場合には、通常3%～6%程度、好ましくは4%～5%程度の範囲で選定される。この含有量が上記範囲を逸脱すると所望の多孔質薄膜の構造が形成されにくい。

【0028】当該コーティング液には、光触媒活性を促進させる目的で、所望により従来公知の光触媒促進剤を含有させることができる。この光触媒促進剤としては、前記(1)で例示したものと同じものを挙げることができる。その添加量は、光触媒活性の点から、通常、光触媒活性材経緯子と光触媒促進剤との合計重量に基づき、1～2%重量の範囲で選ばれる。

【0029】本発明においては、このようにして得られたコーティング液を、基材上に前記(1)と同様にして、最終的に形成される薄膜の膜厚が、1.0～4.0μm、好ましくは3.0～2.0μmになるように塗布し、常圧または1トPa程度までの圧下に通常120℃以下の温度で加熱乾燥することにより、薄膜の硬化と同時に解離剤が挥发し、前記(1)と同様に、空孔の直径が3.0～3.0μmの範囲にあり、かつ膜厚が1.0～2.0μm、好ましくは3.0～2.0μmの範囲にある本発明の光触媒含有多孔性薄膜が形成される。

【0030】本発明の光触媒含有多孔性薄膜においては、空孔は、通常その直径が薄膜の膜厚よりも大近く、かつ該薄膜表面に開孔部を有すると共に、基材表面まで貫通している。すなわち、空孔の底面の基材は、通常巻き戻しており、基材の特性を好ましく利用することが可能となる。

【0031】例えば、光触媒層を設けた物品を、空気清浄や水淨化処理に利用する場合、その効果は該物品に対する除去対象物質の吸着能で決まることが多い。該物品に設けられた光触媒層に良い吸着能を示す除去対象物は光触媒作用により効果的に除去されるが、光触媒層に対する吸着能に劣る除去対象物は、光触媒作用による除去が多く期待できない。しかし、本発明においては、空孔の底面の基材表面が暴露していることから、このような光触媒層に対する吸着能に劣る除去対象物を効率的に吸着し得る物質を基材とすることにより、あるいは、この物質を基材表面にあらかじめ根拠させることにより、上記問題を容易に解決することができる。

【0032】本発明の光触媒含有多孔性薄膜が形成される基材としては特に制限はなく、様々な基材、例えば金

属、ガラス、セラミックスなどの無機系基材、プラスチック、有機繊維、木質材料などの有機系基材を挙げることができる。有機系基材の場合、その表面に直接光触媒含有多孔性薄膜を設けると、光触媒作用により該基材の劣化が免れない。例えば無機系コーティング層や、本発明者らが先に提出した有機-無機複合綿糸膜(特許平11-264592号)などを介して設けることが好ましい。

【0033】前記有機-無機複合綿糸膜は、プラスチック基材などの有機系基材に適用するのが好ましく、この複合綿糸膜を該基材上に設けることにより、表面層は、複合綿糸膜中の金属成分の含有率がほぼ1.0%であって、基材方向に逐次減少していく。基材近傍ではほぼ1%となる。すなわち、該有機-無機複合綿糸膜は、表面に、有機系基材に直接してある面が有機高分子化合物成分のみがらなり、もう一方の開放界面が無機酸化物化合物成分のみからなっている。したがって、この複合綿糸膜上に、本発明の光触媒含有多孔性薄膜を設けることにより、有機系基材の劣化を抑制することができる。

【0034】前記無機系基材は、前述した(1)および(2)の方法のいずれにおいても用いることができるが、(1)の方法において、光触媒活性材料の前駆体を、熱処理により結晶化して光触媒活性材料に変換する場合には、通常400℃以上の温度で熱処理が行われることから、基材としては耐熱性に優れる無機系基材、または有機系基材でも耐熱性に優れるポリイミド基材などが好ましく用いられる。なお、この(1)の方法において、高溫加热を必要としない手段で結晶化を�る場合には、下記の汎用のプラスチックからなる有機系基材も用いることができる。

【0035】一方、(2)の方法においては、熱処理温度が120℃以上のポリブロビレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートなどの汎用プラスチックからなる有機系基材も用いることができる。

【0036】本発明はまた、光触媒含有多孔性薄膜形成用コーティング液、および前述の本発明の光触媒含有多孔性薄膜を有する物品をも提供する。前記本発明のコーティング液は、光触媒活性材料および/またはその前駆体と解離剤とを含むものであり、このコーティング液についてには、前述の本発明の光触媒含有多孔性薄膜におけるコーティング液の説明で示したとおりである。

【0037】また、本発明の光触媒含有多孔性薄膜を有する物品の用途としては特に制限はなく、光触媒技術が適用できる用途には、いずれも用いることができる。例えば脱臭、防汚、抗菌、殺菌、あるいは純水中や廢水等中の環境汚染上の問題となっている各種物質の分解・除去、太陽電池部品などに有用である。さらには、光触媒の超親水化機能を応用して、例えば高速道路の排水槽や、街路灯などに対する自動車の排ガスに含まれるスズなどによる汚染防止用に、あるいは自動車のオゾンイー

ートやサイドミラー用フィルム、防爆性、セルフクリーニング性能ガラス用などにも用いることができる。

#### 【0038】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例で得られた薄膜の膜厚および空孔率は、以下に示す方法に従って測定した。

##### (1) 膜厚

ビンセットなどの鋭利な先端を持つもので薄膜を1.0カ所部分的に剥離させ、その段差を表面形状測定顕微鏡

(マリー7500、キーエンス(株)製)にて測定し、この平均値を薄膜の膜厚とした。

##### (2) 空孔率

薄膜表面に走査型電子顕微鏡(SEM)像を得、その像から熱作用により細の空孔を選択してそれらの径を測定し、その平均値を薄膜の空孔率とした。

#### 【0039】実施例1

基材として、 $6.5 \times 1.5 \times 1\text{ mm}$ のスライドガラス基板を用いた。光触媒粒子とシリカ系バインダーを含む光触媒コーティング剤[石原産業(株)製、商品名「ST-K03」、固形物濃度9.0 g/リットル]2 mlと5.0 g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液2 mlを、エタノール6 mlと混合・機拌してコーティング液を調製した。

【0040】このコーティング液を用い、スライドガラス基板上に、スピンドルコート法(1,500 rpm、12秒)で成膜し、十分に乾燥させたのも、120℃で10分間熱処理することにより、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。また得られた薄膜を上から見たときのSEM写真を図1に示す。

#### 【0041】実施例2

実施例1において、5.0 g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液の量を1.5 mlとし、かつエタノールの量を6.0 mlとした以外は、実施例1と同様にして操作を行い、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

#### 【0042】実施例3

実施例1において、5.0 g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液の量を2.4 mlとし、かつエタノールの量を5.6 mlとした以外は、実施例1と同様にして操作を行い、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

#### 【0043】実施例4

チタンテトライソプロピキシド[和光純薬工業(株)製]6.0 gと2-ブロバノール[和光純薬工業(株)製]6.0 mlを瓶せきめたものに、濃塩酸(和光純薬工業(株)製)1.8 gと2-ブロバノール6 mlを混ぜ合わせたものをゆっくりと滴下し、そのまま1時間機拌した。これをバインダーレスとする。2-ブロバノール

1.1 mlに酸化チタン懸濁液(住友大阪セメント(株)製、商品名「PCT-15T」、固形物濃度13.5 g/リットル)をmlを加えてよく機拌し、これにバインダーレス1.1 mlと5.0 g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液6 mlを加え、混合・機拌してコーティング液を調製した。このコーティング液を用い、実施例1と同様にして、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

#### 【0044】実施例5

基材として、 $6.5 \times 1.5 \times 1\text{ mm}$ のスライドガラス基板を用いた。実施例1と同様にして作製したバインダーレス1.1 mlと2-ブロバノール1.5 mlを混合・機拌し、これに、さらに5.0 g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液6 mlを加え、混合・機拌してコーティング液を調製した。このコーティング液を用い、スライドガラス基板上に、スピンドルコート法(1,800 rpm、12秒)で成膜し、十分に乾燥させたのも、120℃で10分間熱処理して薄膜を形成後、さらに5.0 mlにて焼成処理することにより、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

#### 【0045】実施例6

基材として、 $6.5 \times 1.5 \times 1\text{ mm}$ のスライドガラス基板を用いた。光触媒粒子とシリカ系バインダーを含む光触媒コーティング剤[石原産業(株)製、商品名「ST-K03」、固形物濃度9.0 g/リットル]8 mlと5.0 g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液8 mlを、エタノール1.8 mlと混合・機拌してコーティング液を調製した。このコーティング液を用い、スライドガラス基板上に、ダイヤブロート法(引上げ速度=1.0 m/min)で成膜し、十分に乾燥させたのも、120℃で10分間熱処理することにより、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

#### 【0046】実施例7

実施例6において、ダイヤブロート法の代わりにバート法(塗布液膜厚: 9 μm)を用いて成膜した以外は、実施例6と同様にして操作を行い、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

#### 【0047】実施例8

実施例6において、ダイヤブロート法における引上げ速度を1.0 m/minとした以外は、実施例6と同様にして操作を行い、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

#### 【0048】実施例9

基材として、 $6.5 \times 1.5 \times 1\text{ mm}$ のスライドガラス基板を用いた。光触媒粒子とシリカ系バインダーを含む光触媒コーティング剤[石原産業(株)製、商品名「ST-K03」、固形物濃度9.0 g/リットル]4.0 mlと5.0 g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液4.0 mlを、エタノール1.6 mlと混合・機拌してコーティ

ング液を調製した。このコーティング液を用い、スライドガラス基板上に、ディップコート法（引上げ速度＝2.0 m／分）で成膜し、十分に乾燥させたのも、120℃で10分間熱処理することにより、用意の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

#### 【0049】実施例10

実施例9において、ディップコート法における引上げ速度を1.5 m／分とした以外は、実施例9と同様にして操作を行い、用意の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。

また、この薄膜の性状を表1に示す。また得られた薄膜を上から見たときの顕微鏡写真を図2に示す。

#### 【0050】比較例1

実施例9において、ディップコート法における引上げ速度を3.0 m／分とした以外は、実施例9と同様にして操作を行い、薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

#### 【0051】

#### 【表1】

	組成成分/昇華剤 (重量比)	成膜法	膜厚 (nm)	多孔質構造 の有無	空孔率 (%)
実施例1	5.0/5.0	SC	4.8	○	400
実施例2	5.5/4.5	SC	5.1	○	300
実施例3	4.5/5.5	SC	5.2	○	450
実施例4	5.0/5.0	SC	4.8	○	300
実施例5	5.0/5.0	SC	4.0	○	300
実施例6	5.0/5.0	DC	6.1	○	270
実施例7	5.0/5.0	DC	5.2	○	380
実施例8	5.0/5.0	DC	3.7	○	50
実施例9	5.0/5.0	DC	3.0	○	250
実施例10	5.0/5.0	DC	3.9	○	200
比較例1	5.0/5.0	DC	4.9	×	—

#### 【0052】(発)

##### 1) 成膜法:

SC=スピンドルコート法、DC=ディップコート法、BC=バーレコート法

##### 2) 多孔質構造の有無:

○:多孔質構造を有している。

×:多孔質構造を有していない。

【0053】表1より実施例1～10で得られた光触媒含有多孔性薄膜においては、膜厚が1.7～3.9 nmであり、本発明で規定された1.0～4.5 nmの範囲にあった。また空孔の直徑も6.0～200.0 nmであり、本発明で規定された2.0～30.0 nmの範囲にあった。またいずれも空孔の直徑が膜厚よりも大きいという関係を有していた。一方、比較例1で得られた光触媒含有薄

膜は膜厚が4.9 nmであり、本発明で規定された1.0～4.5 nmの上限を超えており、多孔質構造とはならなかつた。

#### 【0054】

【発明の効果】本発明によれば、簡単な操作で、かつ熱熱性に乏しい有機基材上にも形成が可能であつて、光触媒反応が生じる表面積が大きく、優れた光触媒機能を発揮し得る光触媒含有多孔性薄膜を提供することができる。

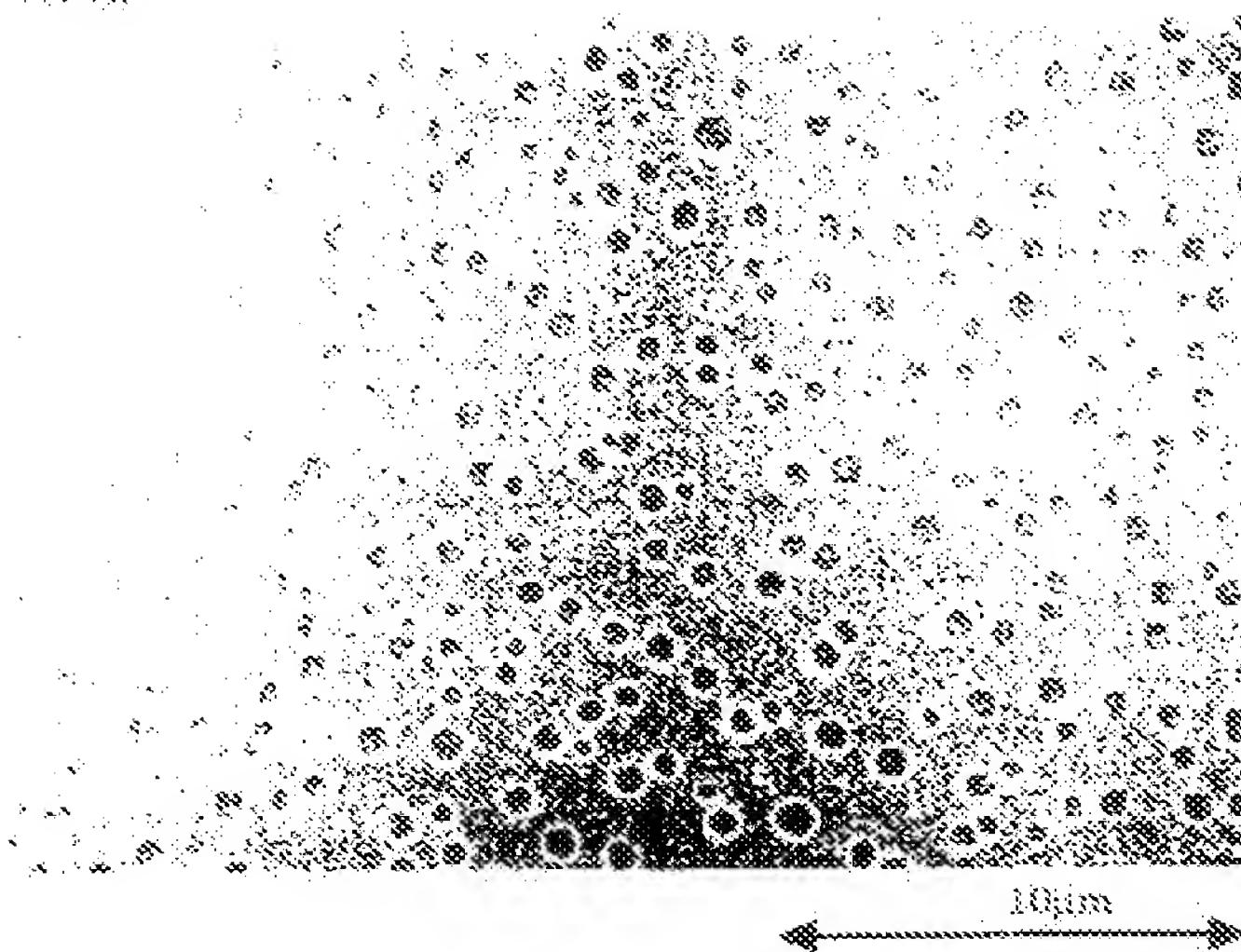
#### 50 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた薄膜のSEM写真である。

【図2】 実施例10で得られた薄膜の顕微鏡写真である。

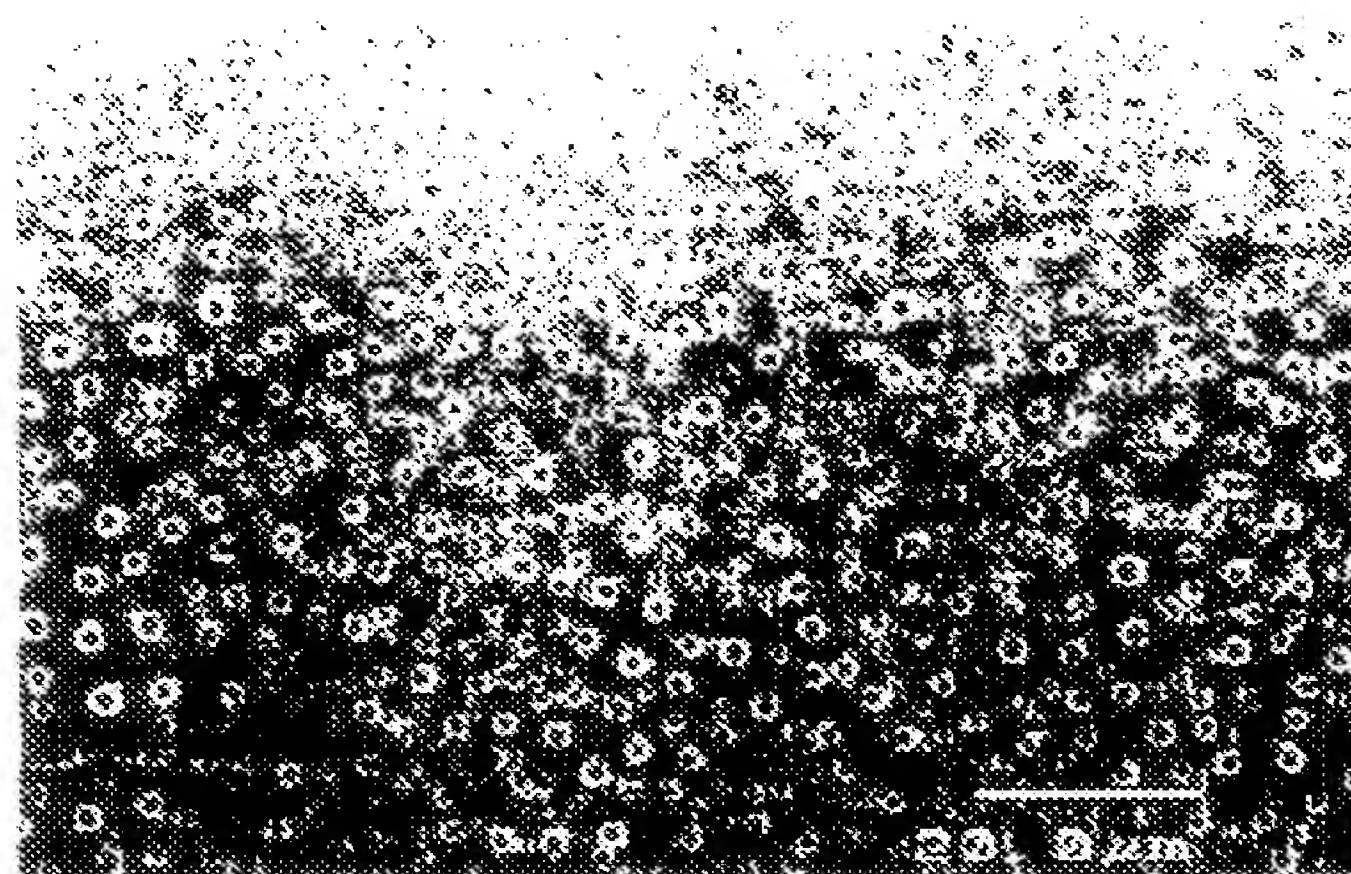
〔図1〕

実施例1 (×100倍)



〔図2〕

実施例10 (×100倍)



## アミントペーパーの組合

Rターミン(参考) AG068 AA03 AA08 AA11 BA06A  
BA04B BA48A DA06 EA08  
EC15X EC18X EC17X FB01  
FB36  
4J03S AA011 RA106 HJ166 HZ16  
HA06S JA13 JA15 JK34  
JA40 JB26 JC38